

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/10299

REC'D	08 OCT 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 54 379.1

Anmeldetag: 20. November 2003

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, 64293 Darmstadt/DE

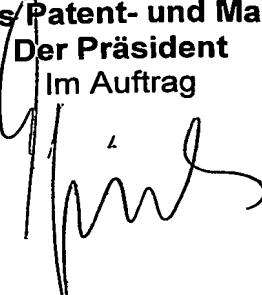
Bezeichnung: Formmasse, enthaltend ein Mattierungsmittel

IPC: C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag



Agurks

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Formmasse, enthaltend ein Mattierungsmittel

Die Erfindung betrifft eine Formmasse, enthaltend ein Mattierungsmittel. Die Erfindung betrifft weiterhin aus der Formmasse hergestellte Formkörper sowie deren Verwendungen.

Stand der Technik

EP 0 342 283 A1 beschreibt thermoplastische Polymerzusammensetzungen aus einem thermoplastischen Matrixpolymeren, enthaltend mehrschalige Mattierungsmittel mit einem Kern aus vernetztem Acrylatkautschuk sowie und einer äußereren Schale, die mit der Matrix kompatibel ist.

Mattierungsmittel gemäß EP 0 342 283 A1 haben einen vergleichsweise weichen Kern, der bewirkt, dass die Mattstruktur, die aus den aus der Oberfläche herausragenden Partikeln besteht, sehr weich ist und keine besonders gute Abriebfestigkeit aufweist. Außerdem kommt nachteiligerweise mit der Aufpolymerisation der Schale, die für die Matrixanbindung notwendig ist, ein weiterer Prozessschritt hinzu, der gerade bei den hier vorliegenden großen Latexpartikeln schwierig ist und häufig zur unerwünschten Teilchenneubildung führt. Die Kernteilchen selbst werden in der Patentanmeldung durch ein mehrstufiges Quellverfahren nach gemäß der US 4,186,120 hergestellt. Dabei diffundiert ein Monomer durch die Wasserphase in die Latexpartikel ein und quillt sie um ein vielfaches ihres ursprünglichen Volumens auf. Anschließend lässt man einen öllöslichen Initiator eindiffundieren und startet die Polymerisation. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass man für eine signifikante Vergrößerung der Teilchen große Mengen Monomer benötigt, die in die Partikel diffundieren müssen. Dieser Prozess ist sehr langsam und in der Regel nicht

vollständig, so dass das verbleibende Monomer bei der anschließenden Polymerisation zu erheblichen Koagulatmengen führt.

EP 0 528 196 A1 beschreibt mattierte Folien, die Mattierungsmittel aus einem thermoelastischen Polymerisaten, aufgebaut aus:

- b1) 50 - 99,5 Gew.-% (bezogen auf B) eines, gegebenenfalls verzweigten oder cyclischen, C₁-C₆-Alkylmethacrylats
- b2) 0,5 bis 10 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, und
- b3) gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren

enthalten können. Beispieldgemäß werden einer schlagzähmodifizierte Matrix aus Polymethylmethacrylat Mattierungsmittel mit ca. 3 µm Durchmesser aus gleichen Teilen Methylmethacrylat und Isobutylmethacrylat, die mit 5 % Glycoldimethacrylat vernetzt sind, zu 20 Gew.-% zugemischt. Für Folien, die beispielsgemäß nach der EP 0 528 196 A1 hergestellt wurden, sind Oberflächenrauheiten nach DIN 4768 von Rauheitswerte R_a = 0,3 µm, R_z = 1,7 µm und R_{max} = 2,2 µm angegeben.

Bei Formmassen, die gemäß der EP 0 528 196 A1 hergestellt wurden, wird eine vergleichsweise schlechte Thermostabilität bei der anschließenden thermoplastischen Verarbeitung beobachtet.

Aufgabe und Lösung

Es besteht ein Bedarf an Formmassen, die zur Herstellung mattierter Formkörper, insbesondere Folien, geeignet sind.

Ausgehend von EP 0 342 283 A1 und EP 0 528 196 A1 wurde es als Aufgabe gesehen, eine Formmasse bereitzustellen, aus der sich mattierte Formkörper, insbesondere Folien, herstellen lassen, die sich durch eine seidenmatte Oberfläche mit angenehmer Haptik auszeichnen. Das Mattierungsmittel soll zudem vergleichsweise einfach aufgebaut und leicht herstellbar sein. Entsprechende Formmassen und die Abriebfestigkeit daraus hergestellter Formkörper nicht oder zumindest nicht wesentlich beeinträchtigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Formmasse, enthaltend

- a) 50 bis 99,9 Gew.-% einer Matrix aus einem thermoplastischen Kunststoff und
- b) 0,1 bis 50 Gew.-% eines in der Matrix verteilten Mattierungsmittels in Form eines (Meth)acrylatcopolymeren,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Mattierungsmittel ein (Meth)acrylatcopolymer ist, das aus den folgenden Monomeren hergestellt ist:

- b1) 50 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat
- b2) 5 bis 50 Gew.-% C₁- bis C₆-Alkylacrylaten

- b3) 0,01 bis weniger als 0,5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren und/oder Ppropfvernetzers mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten,
- b4) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer, nicht vernetzender ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomeren,

wobei sich die Bestandteile b1) und b2) sowie gegebenenfalls b3) und/oder b4) zu 100 Gew.-% addieren und das Mattierungsmittel eine Glasübergangstemperatur T_{mg} von mindestens 20 °C aufweist.

Die erfindungsgemäße Formmasse enthält ein vergleichsweise nur gering vernetztes Mattierungsmittel auf (Meth)acrylat-Basis. Das Mattierungsmittel wird bevorzugt ungeregelt hergestellt, so daß sein Molekulargewicht bereits im unvernetzten Zustand vergleichsweise hoch ist. Elektronenmikroskopische Bilder zeigen, daß das Mattierungsmittel in der Polymermatrix nicht mehr seine ursprüngliche kugelförmige Gestalt aufweist, sondern länglich ellipsoid erscheint. Das Mattierungsmittel scheint dabei zumindest teilweise in der thermoplastischen Matrix gelöst oder in diese eingequollen zu sein. Anders als bei vergleichsweise stärker vernetzten Mattierungsmitteln des Standes der Technik, die in der Polymermatrix ihre kugelförmige Gestalt nahezu beibehalten und auf die Weise einen groben Matteffekt bewirken, erhält man mit der erfindungsgemäßen Formmasse Formkörper mit sehr feiner seidenmatter Oberflächenstruktur. Hinzu kommt, daß sich mechanische Eigenschaften wie z. B. die Zugfestigkeit oder Weiterreißfestigkeit verbessern. Die Haptik der Oberflächen wird von Versuchspersonen als ausgesprochen angenehm empfunden.

Ausführung der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Formmasse, enthaltend

- a) 50 bis 99,9, bevorzugt 75 bis 95, insbesondere 80 bis 90 Gew.-% einer Matrix aus einem thermoplastischen Kunststoff und
- b) 0,1 bis 50, bevorzugt 5 bis 25, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines in der Matrix verteilten Mattierungsmittels in Form eines (Meth)acrylatcopolymeren.

Die Matrix a)

Die Matrix a) kann aus einem Polymethylmethacrylat, einem schlagzäh modifiziertem Polymethylmethacrylat, einem Polycarbonat, einem Polystyrol, einem Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer (ASA), einem Styrol-Acryl-Nitril (SAN), einem Polyester, einem Polyethylenterephthalat (PET), einem glycolmodifiziertem Polyethylenterephthalat (PETG), einem Polybutylenerephthalat-Kunststoff (PBT), einem Polyvinylchlorid-Kunststoff (PVC), einem Polyolefin-Kunststoff, einem Cycloolefincopolymeren (COC), einem Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Mischungen (Blends) verschiedener thermoplastischer Kunststoffe besteht.

Bevorzugt sind Polymethylmethacrylate bzw. schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylat-Kunststoffe.

Polymethylmethacrylat-Kunststoffe

Unter Polymethylmethacrylat-Kunststoffen werden Homopolymer oder Copolymer aus mindestens 80 Gew.-% Methylmethacrylat und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% weiteren mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren verstanden. Insbesondere bestehen Polymethylmethacrylat-Kunststoffe aus 80 bis 100, vorzugsweise zu 90 – 99,5 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0 - 20, bevorzugt zu 0,5 - 10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C₁- bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol (Bestimmung von M_w mittels Gelpermeationschromatographie unter Bezug auf Polymethylmethacrylat als Eichstandard) entsprechen. Die Bestimmung des Molekulargewichts M_w kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Bevorzugt ist ein Copolymer aus 90 bis 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,5 bis 10 Gew.-% Methylacrylat. Die Vicaterweichungstemperaturen VET (ISO 306-B50) können im Bereich von mindestens 90, bevorzugt von 95 bis 112 °C liegen.

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethylmethacrylate

Die Matrix a) kann ein schlagzähmodifiziertes Polymethylmethacrylat sein, welches ein zwei- oder dreischalig aufgebautes Schlagzähmodifizierungsmittel enthält.

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Polymethacrylat-Matrix

Die schlagzähe Formmasse besteht zu 70 - 99 Gew.-% aus einer Matrix, die zu 80 bis 100, vorzugsweise zu 90 - 98 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0 - 20, bevorzugt zu 2 - 10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C₁-bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylmethacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht M_w der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol.

Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, das eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen ist, enthalten. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an sich bekannter Weise durch Peripolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 500 µm, bevorzugt 80 bis 120 µm . Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40, bevorzugt 50 - 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis 40, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden können (s. z. B. EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028). Typische Teilchengrößen dieser Emulsionspolymerivate liegen im Bereich von 100 - 500 nm, bevorzugt 200 - 400 nm.

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B im wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht, wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen

Im Extruder können das Schlagzähmodifizierungsmittel und Matrix-Polymerisat zu schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen in der Schmelze vermischt werden. Das ausgetragene Material wird in der Regel zunächst zu Granulat geschnitten. Dieses kann mittels Extrusion oder Spritzguß zu Formkörpern, wie Platten oder Spritzgußteilen weiterverarbeitet werden.

Kerbschlagzähigkeiten und Fließfähigkeit des Standes der Technik

Formkörper aus handelsüblichen schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Kerbschlagzähigkeiten KSZ nach Charpy gemäß ISO 179/1eA im Bereich von 3,0 KJ/m² bis 5,0 KJ/m² auf.

Handelsübliche schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Fließfähigkeiten MVR (230 °C/3,8 kg) im Bereich von 0,4 bis 8,1 cm³/10min nach ISO 1133 auf. Die Fließfähigkeit schlagzähmodifizierter Polymethacrylat-Formmassen soll insbesondere für die Spritzgießverarbeitung möglichst hoch sein. Auf Fließfähigkeit optimierte, schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen erreichen MVR-Werte (230 °C/3,8 kg, ISO 1133) im Bereich von maximal ca. 10,0 cm³/10min.

Zweiphasiger Schlagzähmodifizier gemäß EP 0 528 196 A1

Bevorzugt, insbesondere zur Folienherstellung, jedoch nicht auf diese beschränkt, wird eine, im Prinzip aus EP 0 528 196 A1 bekannte Matrix a) verwendet, die ein zweiphasiges, schlagzähmodifiziertes Polymerisat ist aus:

- a1) 10 bis 95 Gew.-% einer zusammenhängenden Hartphase mit einer Glasübergangstemperatur T_{mg} über 70 °C, aufgebaut aus
 - a11) 80 bis 100 Gew.-% (bezogen auf a1) Methylmethacrylat und
 - a12) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomeren, und
- a2) 90 bis 5 Gew.-% einer in der Hartphase vorteilten Zähphase mit einer Glasübergangstemperatur T_{mg} unter -10 °C, aufgebaut aus
 - a21) 50 bis 99,5 Gew.-% eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats (bezogen auf a2)
 - a22) 0,5 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, und
 - a23) gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

wobei wenigstens 15 Gew.-% der Hartphase a1) mit der Zähphase a2) kovalent verknüpft sind.

Das zweiphasige Schlagzähmodifizierungsmittel kann durch eine zweistufige Emulsionspolymerisation in Wasser erzeugt werden, wie z. B. in DE-A 38 42 796 beschrieben. In der ersten Stufe wird die Zähphase a2) erzeugt, die zu mindestens 50, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-%, aus niederen Alkylacrylaten aufgebaut ist, woraus sich eine Glasübergangstemperatur T_{mg} dieser Phase von unter -10 °C ergibt. Als vernetzende Monomere a22) werden (Meth)acrylester von Diolen, wie beispielsweise Ethylenglycoldimethacrylat oder 1,4-Butandioldimethacrylat, aromatische Verbindungen mit zwei Vinyl- oder

Allylgruppen, wie beispielsweise Divinylbenzol, oder andere Vernetzer mit zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, wie z. B. Allylmethacrylat als Ppropfvernetzer, eingesetzt. Als Vernetzer mit drei oder mehr ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, wie Allylgruppen oder (Meth)acrylgruppen, seien beispielhaft Triallylcyanurat, Trimethylopropan-triacrylat und -trimethacrylat sowie Pentaerythrit-tetraacrylat und -tetramethacrylat genannt. Weitere Beispiele sind hierzu in US 4,513,118 angegeben.

Die unter a23) genannten ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren können beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylsäure sowie deren Alkylester mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, sofern noch nicht genannt, sein, wobei der Alkylrest linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Des Weiteren kann a23) weitere radikalisch polymerisierbare aliphatische Comonomere, die mit den Alkylacrylaten a21) copolymerisierbar sind, umfassen. Jedoch sollen nennenswerte Anteile an aromatischen Comonomeren, wie Styrol, alpha-Methylstyrol oder Vinyltoluol ausgeschlossen bleiben, da sie - vor allem bei Bewitterung - zu unerwünschten Eigenschaften der Formmasse A führen.

Bei der Erzeugung der Zähphase in der ersten Stufe muß die Einstellung der Teilchengröße und deren Uneinheitlichkeit genau beachtet werden. Dabei hängt die Teilchengröße der Zähphase im wesentlichen von der Konzentration des Emulgators ab. Vorteilhafterweise kann die Teilchengröße durch den Einsatz eines Saatlatex gesteuert werden. Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) unter 130 nm, vorzugsweise unter 70 nm, und mit einer Uneinheitlichkeit U_{80} der Teilchengröße unter 0,5, (U_{80} wird aus einer integralen Betrachtung der Teilchengrößenverteilung, die per Ultrazentrifuge bestimmt wird, ermittelt. Es gilt: $U_{80} = [(r_{90} - r_{10}) / r_{50}] - 1$, wobei r_{10} , r_{50} , r_{90} = mittlerer integraler Teilchenradius für den gilt 10,50,90 % der Teilchenradien liegen unter

und 90,50,10 % der Teilchenradien liegen über diesem Wert) vorzugsweise unter 0,2, werden mit Emulgatorkonzentrationen von 0,15 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, erreicht. Dies gilt vor allem für anionische Emulgatoren, wie beispielsweise die besonders bevorzugten alkoxylierten und sulfatierten Paraffine. Als Polymerisationsinitiatoren werden z. B. 0,01 bis 0,5 Gew.-% Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat, bezogen auf die Wasserphase eingesetzt und die Polymerisation wird bei Temperaturen von 20 bis 100 °C ausgelöst. Bevorzugt werden Redox-Systeme, beispielsweise eine Kombination aus 0,01 bis 0,05 Gew.-% organischem Hydroperoxid und 0,05 bis 0,15 Gew.-% Natriumhydroxymethylsulfat, bei Temperaturen von 20 bis 80 °C verwendet.

Die mit der Zähphase a2) zumindest zu 15 Gew.-% kovalent verbundene Hartphase a1) weist eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 70 °C auf und kann ausschließlich aus Methylmethacrylat aufgebaut sein. Als Comonomere a12) können bis zu 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomerer in der Hartphase enthalten sein, wobei Alkyl(meth)acrylate, vorzugsweise Alkylacrylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die oben genannte Glasübergangstemperatur nicht unterschritten wird.

Die Polymerisation der Hartphase a1) verläuft in einer zweiten Stufe ebenfalls in Emulsion unter Verwendung der üblichen Hilfsmittel, wie sie beispielsweise auch zur Polymerisation der Zähphase a2) verwandt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Hartphase niedermolekulare und/oder einpolymerisierte UV-Absorber in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf A als Bestandteil der comonomeren

Komponenten a12) in der Hartphase. Beispielhaft für die polymerisierbaren UV-Absorber, wie sie u.a. in der US 4 576 870 beschrieben sind, seien 2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacrylamidobenzotriazol oder 2-Hydroxy-4-methacryloxybenzophenon genannt. Niedermolekulare UV-Absorber können beispielsweise Derivate des 2-Hydroxybenzophenons oder des 2-Hydroxyphenylbenzotriazols oder Salicylsäurephenylester sein. Im allgemeinen weisen die niedermolekularen UV-Absorber ein Molekulargewicht von weniger als 2×10^3 (g/mol) auf. Besonders bevorzugt sind UV-Absorber mit geringer Flüchtigkeit bei der Verarbeitungstemperatur und homogener Mischbarkeit mit der Hartphase a1) des Polymerisats A.

Das Mattierungsmittel b)

Das Mattierungsmittel b) ist ein (Meth)acrylatcopolymer, welches aus den folgenden Monomeren hergestellt wird:

- b1) 50 bis 95, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat
- b2) 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% C₁- bis C₆-Alkylacrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat und/oder Hexylacrylat
- b3) 0,01 bis weniger als 0,5, bevorzugt 0,05 bis 0,49 insbesondere 0,1 bis 0,4 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren und/oder Ppropfvernetzers mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten,

Vernetzende Monomere b3) können z. B. (Meth)acrylester von Diolen, wie beispielsweise Ethylenglycoldimethacrylat oder 1,4-Butandioldimethacrylat, aromatische Verbindungen mit zwei Vinyl- oder Allylgruppen, wie beispielsweise Divinylbenzol, oder andere Vernetzer mit

zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, wie z. B. Allylmethacrylat als Ppropfvernetzer, eingesetzt. Als Vernetzer mit drei oder mehr ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen, wie Allylgruppen oder (Meth)acrylgruppen, seien beispielhaft Triallylcyanurat, Trimethylolpropan-triacrylat und -trimethacrylat sowie Pentaerythrit-tetraacrylat und -tetramethacrylat sein.

- b4) 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer, nicht vernetzender, ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomere, wie z. B. C₁-C₄-Alkyl(meth)acrylaten, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Iso-Butylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol. Besonders bevorzugt sind jedoch weniger als 2 Gew.-% oder keine weiteren Monomere b4) enthalten.

Die Bestandteile b1) und b2) sowie gegebenenfalls b3) und/oder b4) addieren sich zu 100 Gew.-%.

Das Mattierungsmittel kann günstigerweise ein mittleres Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von mindestens 200.000, bevorzugt mindestens 250.000 (g/mol) aufweisen. Die Bestimmung des Molekulargewichts M_w kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989). Mit steigendem Vernetzeranteil steigt das Molekulargewicht stark an. Während sich das Molekulargewicht im unvernetzten Zustand noch leicht und sehr genau bestimmen lässt, wird eine genaue Bestimmung bei steigendem Vernetzungsgrad zunehmend schwieriger. Ist das Molekulargewicht extrem hoch, kann es meist nur noch grob abgeschätzt werden. Das Molekulargewicht

kann bei Vernetzung mehrerer linearer Molekülketten miteinander praktisch gegen unendlich steigen und letztlich nicht mehr exakt faßbar sein. Es ist jedoch immer möglich festzustellen, ob das Molekulargewicht oberhalb der angegeben Werte von mindestens 200.000, bevorzugt mindestens 250.000 (g/mol) liegt. Dies kann z. B. durch zusätzliche Löse- oder Extraktionsversuche mit anschließender Analyse der Bestandteile z. B. Gelpermeationschromatographie festgestellt werden.

Das Mattierungsmittel weist eine Glasübergangstemperatur T_{mg} von mindestens 20 °C auf. Unter Glasübergangstemperatur wird hier insbesondere die midpoint temperature T_{mg} nach ISO 11357-2, Punkt 3.3.3, verstanden. Die Messung erfolgt ohne Weichmacherzusatz, bei Restmonomergehalten (REMO) von weniger als 100 ppm, bei einer Aufheizrate von 10 °C/min und unter Stickstoffatmosphäre.

Das Mattierungsmittel b) kann insbesondere ein Copolymerisat sein aus

50 bis 90, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Methylmethacrylat
10 bis 50, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% Ethylacrylat und/oder Butylacrylat
0,01 bis weniger als 0,5, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-% eines
vernetzenden Monomeren und/oder Ppropfvernetzers mit zwei oder mehr
ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten,
besonders bevorzugt Ethylenglycoldimethacrylat.

Herstellung des Mattierungsmittels

Das Mattierungsmittel b) kann z. B. mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden und, vor Einarbeitung in die Matrix a), eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 100 nm bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 µm aufweisen. Die Ermittlung

der Teilchengröße sowie der Teilchengrößenverteilung kann mittels Laserextinktionsverfahren erfolgen. Hierbei kann ein Galay-CIS der Firma L.O.T. GmbH verwendet werden, wobei die Messmethode zur Bestimmung der Teilchengröße sowie der Teilchengrößenverteilung im Benutzerhandbuch enthalten ist. Die mittlere Teilchengröße von V_{50} ergibt sich aus dem Median des Gewichtsmittels, wobei 50 Gew.-% der Teilchen kleiner oder gleich und 50 Gew.-% dieser Teilchen größer oder gleich diesem Wert sind. Ein weiteres Verfahren zur Ermittlung der Teilchengröße sowie der Teilchengrößenverteilung ist Analyse mit der Ultrazentrifuge. Bei dieser Methode kann aus der Sedimentation der Teilchen unter Einfluß der Zentrifugalkraft mit Hilfe der Stokes-Gleichung und der Mie'schen Streugesetze die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung ermittelt werden (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 17., J. Wiley, New York 1989).

Zunächst wird eine Dispersion in an sich bekannter Weise durch wäßrige Emulsionspolymerisation im Batch- oder im Zulaufverfahren, halbkontinuierlich oder auch kontinuierlich gewonnen (s. dazu z.B. DE 195 03 099 A1).

Vorteilhafterweise kann die Teilchengröße durch den Einsatz eines Saatlatex gesteuert werden. Die radikalische Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Emulgators erfolgt mittels radikalbildender wasserlöslicher Polymerisationsinitiatoren, bei denen die Radikalbildung thermisch oder über Redoxprozesse erfolgen kann. Bevorzugt wird kein Molekulargewichtsregler zugesetzt.

Das Mattierungsmittel b) wird aus der Dispersion durch Abtrennen des Wasser mittels Fällungsverfahren, Gefrierkoagulation, Sprühtrocknung oder durch Entwässern in einem Doppelschneckenextruder gewonnen.

EP-A 0 683 028 beschreibt ein Verfahren zum Entwässern eines zweiphasigen flüssigen Gemischs aus einer thermoplastischen Kunststoffschmelze und einer Wasserphase in einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder. Dabei kann die Koagulation des Kunststoff-Latex direkt im Extruder unter der Scherwirkung in der Koagulationszone bei einer Temperatur im thermoplastischen Bereich des Kunststoffs erfolgen. Die Schmelze wird dabei in teilgefüllten Schneckengängen gefördert und in wenigstens einem dieser Schneckengänge unter Bildung eines örtlich eng begrenzten, steilen Druckgradienten zu einem zusammenhängenden Schmelzekuchen gestaut. Auf diese Weise fließt das Wasser vor der Grenze des Schmelzekuchens unter Wirkung der Schwerkraft derart nach unten, daß der Schmelzekuchen nicht mit einer zusammenhängenden Wasserphase in Berührung steht. Unter Anwendung dieses Verfahrens kann der Wassergehalt eines Emulsionspolymerisats mit einem Ausgangs-Wasseranteil von 55 Gew.-% beispielsweise auf nur noch 8 Gew.-% Wasser reduziert werden. In einem Entgasungsextruder können anschließend die Restmengen an flüchtigen Anteilen durch eine Vorwärts- und Rückwärts-Entgasungszone weitgehend abgetrennt werden. Das an der Granulierdüse abgenommene Granulat hat schließlich eine Restfeuchte von nur noch ca. 0,06 Gew.-%.

DE 197 18 597 C1 beschreibt ein Verfahren zum Entwässern eines zweiphasigen flüssigen Gemischs aus einer thermoplastischen Kunststoffphase und einer Wasserphase durch Koagulation des zweiphasigen flüssigen Gemischs in einem ersten Extruder, Entwässerung des Koagulats in einem Doppelschneckenextruder mit gegenläufigen Schnecken mit einer Entwässerungszone und Abtrennen flüchtiger Bestandteile durch Entgasung wobei als erster Extruder ein Einschneckenextruder oder ein Doppelschneckenextruder eingesetzt wird, wobei der Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken ausgestattet ist. Es können niedrige

Restpolymergehalte im Abpreßwasser im Bereich von ca. 0,35 Gew.-% erhalten werden.

Formmasse

Die erfindungsgemäße Formmasse kann in an sich bekannter Weise durch Vermengen der Matrix a) und des Mattierungsmittels b) im Schmelzezustand z. B. in einem Extruder, bevorzugt einem Doppelschneckenextruder, Austragen und Abkühlen des Extrudats und anschließende Granulierung, erhalten werden.

Die erfindungsgemäße Formmasse zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß ein daraus hergestellter normgerechter Probekörper Rauigkeitsgrößen nach DIN 4768 im Bereich von $R_a = 0,1$ bis $0,5$, insbesondere $0,2$ bis $0,4 \mu\text{m}$, $R_z = 0,5$ bis $5,0$, insbesondere $1,0$ bis $3,0$, z. B. $2,0$ bis $2,5 \mu\text{m}$ und $R_{\max} = 0,5$ bis $5,0$, insbesondere $1,0$ bis $4,0$, z. B. $2,0$ bis $3,5 \mu\text{m}$ aufweist.

Formkörper

Aus der erfindungsgemäße Formmasse können sich bekannter Weise Formkörper mittels Extrusion oder Spritzguß hergestellt werden.

Bei dem Formkörper kann es sich z. B. um eine Folie, eine ebene Platte, eine Wellplatte, eine Stegmehr Fachplatte, ein Rohr, einen Stab oder um ein beliebig geformtes Spritzgussteil handeln.

Verwendungen von Folien

Aus der Formmasse hergestellte Folien können zur Co-Lamination mit einem weiteren, optional bedruckten Folienmaterial, zum Hinterspritzen mit einem Kunststoffmaterial, z. B. beim Insert-Moulding-Verfahren, zum Hinterschäumen, mit einem Kunststoffschaum, z. B. mit Polyurethanschaum, zum Extrusionskaschieren oder zum Kaschieren von beliebigen Substraten, z. B. Innenteilen von Kraftfahrzeugen oder Flugzeugen verwendet werden.

BEISPIELE

Abkürzungen:

- MMA = Methylmethacrylat
EA = Ethylacrylat
EGDMA = Ethylenglycoldimethacrylat (Vernetzer)
APS = Ammoniumpersulfat (Initiator)
Emulg. = Natriumsalz von C15-Paraffinsulfonat
 r_{50} = Mittlerer Teilchenradius ermittelt durch Ultrazentrifugation
Saatlatex = Saatlatex, der aus Isobutylmethacrylat, MMA und Ethylenglycoldimethacrylat (47,5:47,5:5,0) besteht, einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und einen Teilchenradius von $r_{50} \sim 0,2 \mu\text{m}$ aufweist. Die Herstellung ist in EP 0 528 196 A1 beschrieben (Dispersion I des Polymerisats B im angegebenen Beispiel).
Matrix = Schlagzähe Formmasse, die aus einer thermoplastischen Matrix und einer darin dispergierten Zähphase besteht. Die Herstellung ist in EP 0 528 196 A1 beschrieben (Polymersiat A im angegebenen Beispiel).

Herstellung der Dispersionen

Bei 80°C (Regelung der Kessel-Innentemperatur) wird unter Rühren voll entsalztes Wasser im Polymerisationskessel vorgelegt und mit der angegebenen Menge Saatlatex sowie mit APS gelöst in Wasser versetzt. Nach

5 min wird der Zulauf der Monomeremulsion in der angegebenen Zusammensetzung begonnen und 10 min durchgeführt. Dann wird er für weitere 10 min unterbrochen (Intervallzulauf). Anschließend wird die restliche Emulsion mit der gleichen konstanten Förderleistung wie beim ersten Zulaufintervall innerhalb von 4 h in den Reaktor dosiert. 120 min nach Zulaufende wird auf 35°C abgekühlt und über DIN 100 Siebgewebe filtriert.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
<u>Vorlage</u>			
VE-Wasser	1103 g	1063 g	1063 g
Saatlatex	240 g	240 g	240 g
APS	1,16 g in 20 g Wasser	1,16 g in 68 g Wasser	1,16 g in 68 g Wasser
<u>Zulauf</u>			
Wasser	3617 g	3617 g	3617 g
Emulgator	2,92 g	2,92 g	2,92 g
APS	7,04 g	7,04 g	7,04 g
MMA	1831 g	1627 g	1423 g
EA	204 g	408 g	612 g
EGDMA	5,10 g	5,10 g	5,10 g
<u>Analysen</u>			
Feststoffgehalt:	29,0 %	29,7 %	29,7 %
Koagulat:	0,1 %	0,11 %	0,06 %
r_{50}	0,79 μm	0,75 μm	0,76 μm

Eigenschaften

Die Dispersionen werden gefrierkoaguliert und getrocknet. Das Koagulat wird anschließend mit der schlagzähnen Formmasse zu einem 50%igen Konzentrat compoundiert. Dieses Compound wird nochmals mit der entsprechenden Menge abgemischt, so daß 15 Gew.-% Mattierungsmittel enthalten sind, (Trockenmischung der Granulate) und zu ca. 70 μm dicken Folien extrudiert.

In der unten stehenden Tabelle sind neben den Rauhtiefemessungen auch Haze-Werte wiedergegeben, die an den Folien gemessen wurden. Da der Haze bei 70 µm dicken Proben überwiegend von der Oberflächenstreuung herröhrt, ist der Haze-Wert ein guter Indikator für Oberflächenrauhigkeit.

Beispiel	Vergleichsbeispiel	1	2	3
Mattierungs-mittel [Gew.-%]	ohne	15	15	15
Ethylacrylat-Anteil [Gew.-%]	-	10	20	30
Mittenrauhwert ^{a)} R_a [µm]	0,10	0,12	0,21	0,39
gemittelte Rauhtiefe ^{a)} R_z [µm]	0,33	0,63	0,90	2,27
max. Rauhtiefe ^{a)} R_{max} [µm]	0,49	0,72	1,12	2,57
Haze [%] ASTM D1003	1,2	17,2	28,3	39,9
Visuelle Beurteilung	glänzend	geringer Matteffekt	mittlerer Matteffekt	guter Matteffekt

^{a)} Rauhtiefemessung: Angegeben sind die Messungen an den Oberseiten, die Unterseiten wiesen ähnliche Rauhigkeiten auf.

Sowohl die Rauhtiefemessungen als auch die Hazemessung belegen die eindeutige Wirkung des Co-Acrylatanteils im Mattierungsmittel. Man erkennt, dass bei ungefähr gleichbleibendem Teilchenradius und gleicher Einsatzmenge in der Formmasse die Rauhigkeit mit steigendem Co-Acrylatanteil deutlich zunimmt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Formmasse, enthaltend

- a) 50 bis 99,9 Gew.-% einer Matrix aus einem thermoplastischen Kunststoff und
- b) 0,1 bis 50 Gew.-% eines in der Matrix verteilten Mattierungsmittels in Form eines (Meth)acrylatcopolymeren,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Mattierungsmittel ein (Meth)acrylatcopolymer ist, das aus den folgenden Monomeren hergestellt ist:

- b1) 50 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat
- b2) 5 bis 50 Gew.-% C₁- bis C₆-Alkylacrylaten
- b3) 0,01 bis weniger als 0,5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren und/oder Ppropfvernetzers mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten,
- b4) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer, nicht vernetzender ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomeren,

wobei sich die Bestandteile b1) und b2) sowie gegebenenfalls b3) und/oder b4) zu 100 Gew.-% addieren und das Mattierungsmittel eine Glasübergangstemperatur T_{mg} von mindestens 20 °C aufweist.

- 
- 
2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix
 - a) aus einem Polymethylmethacrylat, einem schlagzäh modifiziertem Polymethylmethacrylat, einem Polycarbonat, einem Polystyrol, einem Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer (ASA), einem Styrol-Acryl-Nitril (SAN), einem Polyester, einem Polyethylenphthalat (PET), einem glycolmodifiziertem Polyethylenphthalat (PETG), einem Polybutylenterephthalat-Kunststoff (PBT), einem Polyvinylchlorid-Kunststoff (PVC), einem Polyolefin-Kunststoff, einem Cycloolefincopolymeren (COC), einem Acrylnitril-Butadien-Stryrol (ABS) oder Mischungen (Blends) verschiedener thermoplastischer Kunststoffe besteht.
 3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix a) ein schlagzähmodifiziertes Polymethylmethacrylat ist, welches ein zwei- oder dreischalig aufgebautes Schlagzähmodifizierungsmittel enthält.

4. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix a) ein schlagzähmodifiziertes Polymerisat ist, bestehend aus:
- a1) 10 bis 95 Gew.-% einer zusammenhängenden Hartphase mit einer Glasübergangstemperatur T_{mg} über 70 °C, aufgebaut aus
- a11) 80 bis 100 Gew.-% (bezogen auf a1) Methylmethacrylat und
- a12) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomerer, und
- a2) 90 bis 5 Gew.-% einer in der Hartphase vorteilten Zähphase mit einer Glasübergangstemperatur T_{mg} unter -10 °C, aufgebaut aus
- a21) 50 bis 99,5 Gew.-% eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats (bezogen auf a2)
- a22) 0,5 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, und
- a23) gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,
- wobei wenigstens 15 Gew.-% der Hartphase a1) mit der Zähphase a2) kovalent verknüpft sind

5. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mattierungsmittel b) ein Copolymerisat ist aus

50 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat

10 bis 50 Gew.-% Ethylacrylat und/oder Butylacrylat

0,01 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren und/oder Ppropvernetzers mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten

6. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als vernetzenden Monomer Ethylenglycoldimethacrylat verwendet.
7. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mattierungsmittel b) durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurde und vor Einarbeitung in die Matrix eine mittlerer Teilchenradius im Bereich von 100 nm bis 10 µm aufweist.
8. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein daraus hergestellter Probekörper Rauigkeitsgrößen nach DIN 4768 im Bereich von $R_a = 0,1$ bis $0,5 \mu\text{m}$, $R_z = 0,5$ bis $5,0 \mu\text{m}$ und $R_{max} = 0,5$ bis $5,0 \mu\text{m}$ aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung einer Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in an sich bekannter Weise durch Vermengen der Matrix und des Mattierungsmittels im Schmelzezustand in einem

Extruder, Austragen und Abkühlen des Extrudats und anschließende Granulierung.

10. Formkörper, herstellbar in an sich bekannter Weise mittels Extrusion oder Spritzguß aus einer Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
11. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Folie, eine ebene Platte, eine Wellplatte, eine Stegmehrfachplatte, ein Rohr, einen Stab oder um ein beliebig geformtes Spritzgussteil handelt.
12. Verwendung einer aus der Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Folie zur Co-Lamination mit einem weiteren, optional bedruckten Folienmaterial, zum Hinterspritzen mit einem Kunststoffmaterial, zum Hinterschäumen mit einem Kunststoffschaum, zum Extrusionskaschieren oder zum Kaschieren von beliebigen Substraten.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft eine Formmasse, enthaltend a) 50 bis 99,9 Gew.-% einer Matrix aus einem thermoplastischen Kunststoff und b) 0,1 bis 50 Gew.-% eines in der Matrix verteilten Mattierungsmittels in Form eines (Meth)acrylatcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das Mattierungsmittel ein (Meth)acrylatcopolymer ist, das aus den folgenden Monomeren hergestellt ist:

- b1) 50 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat
- b2) 5 bis 50 Gew.-% C₁- bis C₆-Alkylacrylaten
- b3) 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren und/oder Ppropfvernetzers mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten,
- b4) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer, nicht vernetzender ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Monomeren,

wobei sich die Bestandteile b1) und b2) sowie gegebenenfalls b3) und/oder b4) zu 100 Gew.-% addieren und das Mattierungsmittel eine Glasübergangstemperatur T_{mg} von mindestens 20 °C aufweist.